

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-048633

(43)Date of publication of application : 18.02.1992

(51)Int.Cl.

H01L 21/3205

(21)Application number : 02-154005

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 14.06.1990

(72)Inventor : AOYAMA TETSUO
TAKAHASHI MAYUMI
KONDO TOSHIO
FUKUDA HIDEKI

(54) SURFACE TREATING AGENT FOR ALUMINUM WIRING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To sufficiently suppress etching of aluminum and to completely remove chlorine on a board by using aqueous solution containing quaternary aqueous ammonium oxide, sugars or sugar-alcohols.

CONSTITUTION: Quaternary aqueous ammonium oxide is used in 0.01-15wt.% of total solution, desirably in 0.05-10wt.% of concentration range. Sugars or sugar-alcohols to be used together are used in 0.1-20wt.% of total solution or desirably in 0.5-15wt.% of concentration range. When an aluminum wiring semiconductor substrate is treated by using a treating agent, a predetermined effect is normally sufficiently performed at ambient temperature but, it may be suitably heated or used with an ultrasonic wave as required. The treating method by the agent is generally a dipping method, but may be executed by a method by spraying.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-48633

⑪ Int. Cl.³
H 01 L 21/3205

識別記号 庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月18日

6810-4M H 01 L 21/88
6810-4MC
N

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 アルミニウム配線半導体基板の表面処理剤

⑮ 特 願 平2-154005

⑯ 出 願 平2(1990)6月14日

⑰ 発 明 者 青 山 哲 男 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会
社新潟研究所内⑱ 発 明 者 高 橋 真 由 美 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会
社新潟研究所内⑲ 発 明 者 近 藤 俊 夫 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会
社新潟研究所内⑳ 発 明 者 福 田 秀 樹 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会
社新潟研究所内

㉑ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

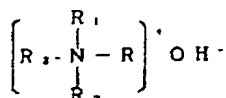
明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウム配線半導体基板の表面処理剤

2. 特許請求の範囲

一般式



〔ただし、式中Rは炭素数1～3のアルキル基、または炭素数1～3のヒドロキシル置換アルキル基、R₁、R₂、R₃は炭素数1～3のアルキル基をそれぞれ示す。〕で表される第四級アンモニウム水酸化物0.01～15重量%、糖類または糖アルコール0.1～20重量%を含有する水溶液からなるアルミニウム配線半導体基板の表面処理剤

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルミニウム配線半導体基板の表面処理剤に関し、詳しくは、半導体基板上に配線さ

れたアルミニウムの食刻を十分に抑制した有機アルカリ水溶液系の表面処理剤に係る。

(従来技術およびその課題)

従来、半導体基板上の電極、配線材料としてはアルミニウムが多用されており、その加工には酸や無機アルカリを主剤としたウェットエッチングが用いられていた。しかしながらこのようなウェットエッチング剤による加工は食刻速度が速や過ぎる等の理由により最近の微細加工工程においては、ドライエッチングによる方法が主流となっている。このドライエッチングに用いられる薬剤は主に塩素が利用されてきている。

ところが、近年、ドライエッチングに利用される塩素ガスが原因となりエッチング加工後、残留塩素化合物がアルミニウムと反応し、アルミニウムの腐食(特にアフターコロージョン)が発生し半導体の信頼性が低下するという問題が発生している。そこでこのような残留塩素化合物によるアルミニウムのコロージョンを回避すべく種々の検討がなされている。

これらの方法として、たとえば、(1) エッチング加工後に加熱し残留する塩素を除去する方法、(2) エッチング加工後に加熱した塩素ガスをブローして塩素を除去する方法、(3) エッチング加工後に純水により洗浄する方法等が提案されているが、上記のような方法ではアルミニウム配線体に付着した塩素を完全に除去することが困難である。また、(4) エッチング加工後にフッ素あるいは酸素系プラズマガスで処理して、アルミニウム配線体の表面にパッシベーション膜を形成し、湿気との接触を断ち塩素によるアフターコロージョンを回避する方法がある。しかしながら、この方法では湿気との接触を断つことはできるが、コロージョンの原因となる塩素は除去されないもので長期的にはやはり塩素による腐食の発生が否めないものであり、完全に残留塩素を除去することが望まれる。

ところで半導体基板上にアルミニウムの配線、あるいは電極を形成させる場合、トリメチル-(2-ヒドロキシエチル) アンモニウムヒドロキシド(

以下コリンという) 水溶液やテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などの有機アルカリ水溶液でエッチングする方法が知られている。(特公昭 55-41529 号、特公昭 56-53211 号、特開昭 55-161929 号)。しかしながら微細化が極度に進んだ配線の形成には上記のようなウエットエッチングによる方法は殆ど使用されず、専らドライエッチングによる方法が主流をなしている。

一方、塩素あるいは塩素化合物はアルカリで処理することにより容易に除去できることは従来からよく知られている。そこで、塩素ガスによるドライエッチング加工後、従来エッチング剤として使用されている上記のごとき有機アルカリ水溶液を塩素除去の目的に用いた場合には、アルミニウムの食刻が著しくこれをそのまま使用することはできない。

(発明が解決しようとする課題)

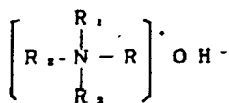
本発明は、ドライエッチング加工後のアルミニウム配線基板においてアルミニウムの食刻を充分に抑制し、かつ基板上の塩素を完全に除去するた

めの処理剤を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記したごとき事情に鑑み、ドライエッチング加工後のアルミニウム配線基板の処理液につき多角的な面から種々検討を重ねた結果、下記式で表される第四級アンモニウム水酸化物である有機アルカリ水溶液に、糖または糖アルコールを添加した水溶液が、アルミニウムの食刻を充分に抑制し、かつ塩素のような不純物を除去するのに極めて優れた効果を示すことを見出し、本発明を達成した。

すなわち、本発明は、下記一般式で表される第四級アンモニウム水酸化物 0.01 ~ 15 重量%、糖類または糖アルコール 0.1 ~ 20 重量% を含有する水溶液からなるアルミニウム配線半導体基板の表面処理剤に係る。



(式中 R, R₁, R₂, R₃ は上記と同じ)

本発明において使用される上記一般式で表される第四級アンモニウム水酸化物は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を有するテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、または R がヒドロキシ置換アルキル基であるトリアルキル(ヒドロキシアルキル)アンモニウムヒドロキシドであり、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、トリエチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、トリプロピル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、トリメチル(1-ヒドロキシプロピル)アンモニウムヒドロキシド等が例示される。

これらの中で特に好ましいものは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下" TMAH "という)、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド(以下" コリン "とい

う)である。これらの第四級アンモニウム水酸化物は全溶液中 0.01 ~ 15重量%、このましくは0.05~10重量%の濃度範囲で使用される。該化合物の濃度が低い場合には目的とする効果が十分に達成されず、逆に上記の濃度よりも高い場合にはアルミニウムの食刻が進み好ましくない。

次に、本発明において上記第四級アンモニウム水酸化物と共に使用される糖類、または糖アルコールとしては、単糖類、多糖類等の糖類、具体的にはたとえば、炭素数3~6のグリセリンアルデヒド、トレオース、エリトロース、アラビノース、キシロース、リボース、リブロース、キシルロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、タガトース、アロース、アルトロース、グロース、イドース、タロース、ソルボース、ブシコース、果糖、等が挙げられる。また糖アルコールとしては、トレイトール、エリトリトール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、クリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、ズルシトール等が挙げられる。

コロージョン、食刻状態などを実施例、比較例とともに示す。

実施例 1

3インチシリコンウエハーにアルバック社製SH-550型スパッタリング装置を用いてアルミニウムを約1 μ mの厚さにスパッタリングしたテストウエハー(A)を使用してTMAH 2.4%(wt)含有水溶液およびTMAH 2.4%(wt)含有水溶液にソルビトール1%(wt)、2%(wt)、3%(wt)および5%(wt)を添加した水溶液を用いて、25℃でアルミニウムの食刻速度を調べた。この結果を表-1に示す。

表-1

| TMAH濃度 (wt%) | ソルビトール濃度 (wt%) | アルミニウム 食刻速度Å/min |
|-----------------|-------------------|---------------------|
| 2.4 | — | 500 |
| 2.4 | 1 | 210 |
| 2.4 | 2 | 150 |
| 2.4 | 3 | 100 |
| 2.4 | 5 | 70 |

上記の結果より糖アルコールの一種であるソルビ

これらのうち、グルコース、マンノース、ガラクトース、ソルビトール、マンニトール、キシリトール等が溶解性あるいは分散性などの点から好適である。

これら糖類または糖アルコールは全溶液中 0.1 ~ 20重量%、好ましくは0.5 ~ 15重量%の濃度範囲で使用され、糖類または糖アルコールが上記の濃度範囲より低い場合にはアルミニウムの食刻を十分に防止できない。一方上記濃度範囲よりも高くても格別な利点はなく、経済的な面から得策でない。

本発明の処理剤を使用してアルミニウム配線半導体基板を処理する際、通常は常温で十分に初期の効果が達成されるが、必要に応じて適宜加熱、あるいは超音波を併用することは差し支えない。また、本発明に係る処理剤による処理方法は浸漬法が一般的であるが、その他の方法たとえばスプレーによる方法を使用してもよい。

次に、本発明に係る処理剤によるアルミニウムの食刻速度およびアルミニウム配線体のアフター

トールを添加した場合アルミニウムの食刻速度を著しく抑制することができることが認められる。

実施例 2

実施例1で使用したスパッタリングアルミニウムのテストウエハー(A)を使用して、ソルビトールの代わりに各種の糖または糖アルコールをTMAHに添加した水溶液につき、25℃でアルミニウムの食刻速度を調べた。この結果は表-2の通りであり、ソルビトールと同様に食刻を十分に抑制することができる。

表-2

| TMAH濃度 (wt%) | 糖または 糖アルコール | 添加量 (wt%) | アルミニウム 食刻速度Å/min |
|-----------------|----------------|--------------|---------------------|
| 2.4 | キシリトール | 3.0 | 85 |
| 0.6 | 同上 | 3.0 | 70 |
| 2.4 | マンノース | 3.0 | 115 |
| 2.4 | グルコース | 3.0 | 135 |
| 2.4 | マンニトール | 3.0 | 150 |
| 4.0 | キシリトール | 1.0 | 280 |

実施例 3

実施例1のTMAHの代わりにコリンを使用して25℃でスパッタリングアルミニウムのテストウエハーの食刻速度を調べた。下記の表-3に示す通りTMAHと同様な結果が得られた。

表-3

| コリン 濃度 (wt%) | ソルビトール濃度 (wt%) | アルミニウム 食刻速度A/min |
|-----------------|-------------------|---------------------|
| 2.4 | — | 440 |
| 2.4 | 1 | 185 |
| 2.4 | 2 | 130 |
| 2.4 | 3 | 85 |
| 2.4 | 5 | 60 |

実施例 4

実施例1で作成したウエハー(A)に東京応化銅製ポジ型フォトレジストOPFR-800を3000rpmでスピンコートし、80℃で10分間プレベークした後、コンタクト露光を行った。

コンタクト露光後、120℃で30分ポストベーク

ターコロージョンが無数に認められ、また数箇所のアルミニウム配線体の断線が認められた。

比較例 2

実施例4で作成したテストウエハー(B)を、TMAH 2.4%(wt)を含む水溶液に、25℃で1分間浸漬して、水洗後イソプロパノールで乾燥した。これを5時間室温で放置後、JOEL社電子顕微鏡で表面観察を行った結果アルミニウムのアフターコロージョンは認められなかったが、アルミニウム配線体の食刻作用は激しく、部分的に配線体が細くなっていることが認められ、さらにアルミニウム配線体の表面も食刻が進み平滑性を失っていた。

(発明の効果)

以上の通り、本発明の処理剤はドライエッチング加工後のアルミニウム配線基板のアルミニウム配線体の食刻を十分に抑制し、アルミニウム配線基板のアフターコロージョンの発生を十分に防止することができる。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社

代理人 (9070) 弁理士 小堀 貞文

グを行った後、三菱瓦斯化学銅製ポジ型レジスト現像液ELM-D(TMAH 2.38 wt%含有)を用いて現像して1μmのライン&スペースパターンを形成した。これを日電アネルバ社製ILD-4015型RIE装置を用いて塩素ガスによりアルミニウムをドライエッチングし、さらに東京エレクトロ社製TA100 S型アッシング装置でオゾンアッシングを行ってテストウエハー(B)を作成した。

このテストウエハー(B)をTMAH 2.4%(wt)、ソルビトール 3%(wt)を含有する水溶液に25℃で1分間浸漬後、水洗を行いイソプロパノールで乾燥した。これを5時間室温で放置した後、JOEL社電子顕微鏡で表面観察を行った結果、アルミニウムのアフターコロージョンは全く認められず、またアルミニウム配線体の食刻もほとんど認められなかった。

比較例 1

実施例4で作成したテストウエハー(B)を、5時間室温で大気中に放置した後、JOEL社電子顕微鏡で表面観察を行った結果、アルミニウムのアフ

手 続 補 正 書

平成3年3月15日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第154005号

2. 発明の名称

アルミニウム配線半導体基板の表面処理剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所(100) 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 西川 隆二

4. 代理人

住所(100) 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱瓦斯化学株式会社内

氏名 (9070) 弁理士 小堀 貞文
(電話番号 03-5440-3165)



5. 補正指令の日付 (自発)

特許庁

6. 補正の対象

明細書「特許請求の範囲」の欄および「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1)「特許請求の範囲」の欄 別紙の通り

(2)「発明の詳細な説明」の欄

①明細書第2頁、第7行目「が用いられていた。」とあるを「による方法が用いられていた。」と補正する。

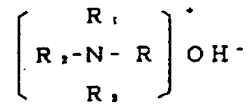
②明細書第4頁、第17行目「〔発明が解決しようとする課題〕」とあるを「〔発明が解決しようとする課題〕」と補正する。

③明細書第8頁、第13行目「初期」とあるを「所期」と補正する。

〔別 紙〕

特許請求の範囲

「一般式



〔ただし、式中Rは炭素数1～3のアルキル基、または炭素数1～3のヒドロキシ置換アルキル基、R₁、R₂、R₃は炭素数1～3のアルキル基をそれぞれ示す。〕で表される第四級アンモニウム水酸化物0.01～15重量%、糖類または糖アルコール 0.1～20重量%を含有する水溶液からなるアルミニウム配線半導体基板の表面処理剤

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2906590号

(45)発行日 平成11年(1999) 6月21日

(24)登録日 平成11年(1999) 4月 2 日

| (51)Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | F I |
|--------------------------|-------|------------------------|
| H 0 1 L 21/304 | 6 4 7 | H 0 1 L 21/304 6 4 7 A |
| 21/3065 | | 21/308 G |
| 21/308 | | 21/302 G |
| 21/3213 | | 21/88 C |
| 21/768 | | 21/90 N |

請求項の数1(全 4 頁)

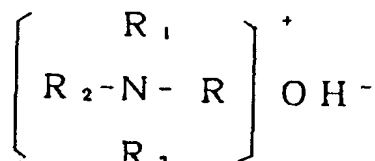
| | | | |
|----------|-----------------|----------|--|
| (21)出願番号 | 特願平2-154005 | (73)特許権者 | 999999999 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 |
| (22)出願日 | 平成2年(1990)6月14日 | (72)発明者 | 青山 哲男 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三 菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 |
| (65)公開番号 | 特開平4-48633 | (72)発明者 | 高橋 真由美 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三 菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 |
| (43)公開日 | 平成4年(1992)2月18日 | (72)発明者 | 近藤 俊夫 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三 菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 |
| 審査請求日 | 平成9年(1997)6月13日 | (72)発明者 | 福田 秀樹 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三 菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 |
| | | 審査官 | 宮崎 園子 |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルミニウム配線半導体基板の表面処理剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式



〔ただし、式中Rは炭素数1～3のアルキル基、または炭素数1～3のヒドロキシ置換アルキル基、R₁R₂, R₃は炭素数1～3のアルキル基をそれぞれ示す。〕で表される第四級アンモニウム水酸化物0.01～15重量%、糖類または糖アルコール0.1～20重量%を含有する水溶液からなるアルミニウム配線半導体基板の表面処理剤

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アルミニウム配線半導体基板の表面処理剤に関し、詳しくは、半導体基板上に配線されたアルミニウムの食刻を十分に抑制した有機アルカリ水溶液系の表面処理剤に係る。

〔従来技術およびその課題〕

従来、半導体基板上の電極、配線材料としてはアルミニウムが多用されており、その加工には酸や無機アルカリを主剤としたウエットエッチングによる方法が用いられていた。しかしながらこのようなウエットエッチング剤による加工は食刻速度が速や過ぎる等の理由により最近の微細加工工程においては、ドライエッチングによる方法が主流となっている。このドライエッチングに用いられる薬剤は主に塩素が利用されてきている。

ところが、近年、ドライエッチングに利用される塩素ガスが原因となりエッチング加工後、残留塩素化合物が

(2)

アルミニウムと反応し、アルミニウムの腐食（特にアフターコーロージョン）が発生し半導体の信頼性が低下するという問題が発生している。そこでこのような残留塩素化合物によるアルミニウムのコーロージョンを回避すべく種々の検討がなされている。

これらの方法として、たとえば、（１）エッチング加工後に加熱し残留する塩素を除去する方法、（２）エッチング加工後に加熱した窒素ガスをブローして塩素を除去する方法、（３）エッチング加工後に純水により洗浄する方法等が提案されているが、上記のような方法ではアルミニウム配線体に付着した塩素を完全に除去することが困難である。また、（４）エッチング加工後にフッ素あるいは酸素系プラズマガスで処理して、アルミニウム配線体の表面にパッシベーション膜を形成し、湿気との接触を断り塩素によるアフターコーロージョンを回避する方法がある。しかしながら、この方法では湿気との接触を断つことはできるが、コーロージョンの原因となる塩素は除去されないもので長期的にはやはり塩素による腐食の発生が否めないものであり、完全に残留塩素を除去することが望まれる。

ところで半導体基板上にアルミニウムの配線、あるいは電極を形成させる場合、トリメチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド（以下コリンという）水溶液やテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などの有機アルカリ水溶液でエッチングする方法が知られている。（特公昭55-41529号、特公昭56-53211号、特開昭55-161929号）。しかしながら微細化が極度に進んだ配線の形成には上記のようなウェットエッチングによる方法は殆ど使用されず、専らドライエッチングによる方法が主流をなしている。

一方、塩素あるいは塩素化合物はアルカリで処理することにより容易に除去できることは従来からよく知られている。そこで、塩素ガスによるドライエッチング加工後、従来エッチング剤として使用されている上記のごとき有機アルカリ水溶液を塩素除去の目的に用いた場合には、アルミニウムの食刻が著しくこれをそのまま使用することはできない。

〔発明が解決しようとする課題〕

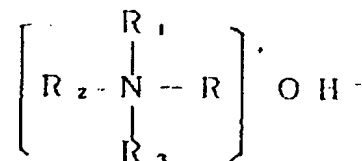
本発明は、ドライエッチング加工後のアルミニウム配線基板においてアルミニウムの食刻を十分に抑制し、かつ基板上の塩素を完全に除去するための処理剤を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記したごとき事情に鑑み、ドライエッチング加工後のアルミニウム配線基板の処理液につき多角的な面から種々検討を重ねた結果、下記式で表される第四級アンモニウム水酸化物である有機アルカリ水溶液に、糖または糖アルコールを添加した水溶液が、アルミニウムの食刻を十分に抑制し、かつ塩素のような不純物を除去するのに極めて優れた効果を示すことを見出

し、本発明を達成した。

すなわち、本発明は、下記一般式で表される第四級アンモニウム水酸化物0.01～15重量%、糖類または糖アルコール0.1～20重量%を含有する水溶液からなるアルミニウム配線半導体基板の表面処理剤に係る。



〔式中R, R₁, R₂, R₃は上記と同じ〕

本発明において使用される上記一般式で表される第四級アンモニウム水酸化物は、炭素数1～3のアルキル基を有するテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、またはRがヒドロキシ置換アルキル基であるトリアルキル（ヒドロシアルキル）アンモニウムヒドロキシドであり、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、トリエチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、トリプロピル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、トリメチル（１－ヒドロキシプロピル）アンモニウムヒドロキシド等が例示される。

これらの中で特に好ましいものは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下“TMAH”という）、トリメチル（２－ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド（以下“コリン”という）である。これらの第四級アンモニウム水酸化物は全溶液中0.01～15重量%、このましくは0.05～10重量%の濃度範囲で使用される。該化合物の濃度が低い場合には目的とする効果が十分に達成されず、逆に上記の濃度よりも高い場合にはアルミニウムの食刻が進み好ましくない。

次に、本発明において上記第四級アンモニウム水酸化物と共に使用される糖類、または糖アルコールとしては、単糖類、多糖類等の糖類、具体的にはたとえば、炭素数3～6のグリセリンアルデヒド、トレオース、エリトロース、アラビノース、キシロース、リボース、リブロース、キシロロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、タガトース、アロース、アルトロース、グルコース、イドース、タロース、ソルボース、プシコース、果糖、等が挙げられる。また糖アルコールとしては、トレイトール、エリトリトール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、タリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、ズルシトール等が挙げられる。

これらのうち、グルコース、マンノース、ガラクトース、ソルビトール、マンニトール、キシリトール等が溶解性あるいは分散性などの点から好適である。

これら糖類または糖アルコールは全溶液中0.1～20重

(3)

5 量%、好ましくは0.5～15重量%の濃度範囲で使用され、糖類または糖アルコールが上記の濃度範囲より低い場合にはアルミニウムの食刻を十分に防止できない。一方上記濃度範囲よりも高くても格別な利点はなく、経済的な面から得策でない。

本発明の処理剤を使用してアルミニウム配線半導体基板を処理する際、通常は常温で十分に所期の効果が達成されるが、必要に応じて適宜加熱、あるいは超音波を併用することは差し支えない。また、本発明に係る処理剤による処理方法は浸漬法が一般的であるが、その他の方法

次に、本発明に係る処理剤によるアルミニウムの食刻 *

表 - 1

| TMAH濃度 (wt%) | ソルビトール濃度 (wt%) | アルミニウム 食刻速度Å/min |
|-----------------|-------------------|---------------------|
| 2 . 4 | — | 5 0 0 |
| 2 . 4 | 1 | 2 1 0 |
| 2 . 4 | 2 | 1 5 0 |
| 2 . 4 | 3 | 1 0 0 |
| 2 . 4 | 5 | 7 0 |

上記の結果より糖アルコールの一種であるソルビトールを添加した場合アルミニウムの食刻速度を著しく抑制することができることが認められる。

実施例 2

実施例 1 で使用したスパッタリングアルミニウムのテ

6 *速度およびアルミニウム配線体のアフターコーロージョン、食刻状態などを実施例、比較例とともに示す。

実施例 1

3 インチシリコンウエハーにアルバック社製SH-550型スパッタリング装置を用いてアルミニウムを約1 μmの厚さにスパッタリングしたテストウエハー (A) を使用してTMAH 2.4% (wt) 含有水溶液およびTMAH 2.4% (wt) 含有水溶液にソルビトール1% (wt) , 2% (wt) , 3% (wt) および5% (wt) を添加した水溶液を用いて、25℃でアルミニウムの食刻速度を調べた。この結果を表-1に示す。

※ストウエハー (A) を使用して、ソルビトールの代わりに各種の糖または糖アルコールをTMAHに添加した水溶液につき、25℃でアルミニウムの食刻速度を調べた。この結果は表-2の通りであり、ソルビトールと同様に食刻を十分に抑制することができる。

表 - 2

| TMAH濃度 (wt%) | 糖または 糖アルコール | 添加量 (wt%) | アルミニウム 食刻速度Å/min |
|-----------------|----------------|--------------|---------------------|
| 2 . 4 | キシリトール | 3 . 0 | 8 5 |
| 0 . 6 | 同 上 | 3 . 0 | 7 0 |
| 2 . 4 | マンノース | 3 . 0 | 1 1 5 |
| 2 . 4 | グルコース | 3 . 0 | 1 3 5 |
| 2 . 4 | マンニトール | 3 . 0 | 1 5 0 |
| 4 . 0 | キシリトール | 1 . 0 | 2 8 0 |

実施例 3

実施例 1 のTMAHの代わりにコリンを使用して25℃でスパッタリングアルミニウムのテストウエハーの食刻速度

を調べた。下記の表-3に示す通りTMAHと同様な結果が得られた。

(4)

7

8

表 - 3

| コリン 濃度 (wt%) | ソルビトール濃度 (wt%) | アルミニウム 食刻速度 Å/min |
|-----------------|-------------------|----------------------|
| 2 . 4 | — | 4 4 0 |
| 2 . 4 | 1 | 1 8 5 |
| 2 . 4 | 2 | 1 3 0 |
| 2 . 4 | 3 | 8 5 |
| 2 . 4 | 5 | 6 0 |

実施例 4

実施例1で作成したウエハー (A) に東京応化 (株) 製ポジ型フォトレジストOFPR-800を3000rpmでスピコートし、80℃で10分間プレベークした後、コンタクト露光を行った。

コンタクト露光後、120℃で30分ポストベークを行った後、三菱瓦斯化学 (株) 製ポジ型レジスト現像液ELM-D (TMAH 2.38wt%含有) を用いて現像して1 μmのライン&スペースパターンを形成した。これを日電アネルバ社製ILD-4015型RIE装置を用いて塩素ガスによりアルミニウムをドライエッチングし、さらに東京エレクトロ社製TA100S型アッシング装置でオゾンアッシングを行ってテストウエハー (B) を作成した。

このテストウエハー (B) をTMAH 2.4% (wt) , ソルビトール 3% (wt) を含有する水溶液に25℃で1分間浸漬後、水洗を行いイソプロパノールで乾燥した。これを5時間室温で放置した後、JOEL社電子顕微鏡で表面観察を行った結果、アルミニウムのアフターコロージョンは全く認められず、またアルミニウム配線体の食刻もほとんど認められなかった。

比較例 1

実施例4で作成したテストウエハー (B) を、5時間室温で大気中に放置した後、JOEL社電子顕微鏡で表面観察を行った結果、アルミニウムのアフターコロージョンが無数に認められ、また数箇所のアルミニウム配線体の断線が認められた。

比較例 2

実施例4で作成したテストウエハー (B) を、TMAH 2.4% (wt) を含む水溶液に、25℃で分間浸漬して、水洗後イソプロパノールで乾燥した。これを5時間室温で放置後、JOEL社電子顕微鏡で表面観察を行った結果アルミニウムのアフターコロージョンは認められなかったが、アルミニウム配線体の食刻作用は激しく、部分的に配線体が細くなっていることが認められ、さらにアルミニウム配線体の表面も食刻が進み平滑性を失っていた。

〔発明の効果〕

以上の通り、本発明の処理剤はドライエッチング加工後のアルミニウム配線基板のアルミニウム配線体の食刻を充分に抑制し、アルミニウム配線基板のアフターコロージョンの発生を充分に防止することができる。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭59-133382 (J P, A)
特開 昭49-58036 (J P, A)
特開 昭62-136855 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 6, D B名)
H01L 21/304
H01L 21/306 - 21/308
H01L 21/28
H01L 21/321